

イオン液体を用いた高レベル放射性廃液の核種分離に関する基礎的研究

著者	高橋 正幸
号	63
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5590号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00127588

氏 名	たかはしただゆき
授 与 学 位	高 橋 正 幸
学 位 授 与 年 月 日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成31年3月27日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 量子エネルギー工学専攻
	イオン液体を用いた高レベル放射性廃液の核種分離
	に関する基礎的研究
指 導 教 員	東北大学准教授 金 聖潤
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 新堀 雄一 東北大学教授 佐藤 修彰
	東北大学教授 秋山 英二 東北大学准教授 金 聖潤
	東北大学准教授 桐島 陽

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

わが国における原子力発電は、安定なエネルギー供給源としての役割を果たしており、エネルギーセキュリティの向上、発電後に発生する高レベル放射性廃棄物の発生量軽減及び核不拡散の観点から、原子燃料サイクルが推進されてきた。原子燃料サイクルの推進には高レベル放射性廃棄物の最終処分問題を解決する必要がある、具体的な対応としては、廃棄物の減容化や有害度の軽減により最終処分時の安全性や効率性を向上させ、処分地の負荷軽減を図る必要があると考えられる。また、使用済み燃料の再処理に伴い発生する高レベル放射性廃液 (HLLW) には、白金族元素などの希少元素が豊富に含まれていることから、資源化が期待されている。

これらを達成するため、HLLW に含まれる核種の精密分離技術と核変換による長寿命核種の低減や資源化などの研究開発が進められており、これまで様々な分離技術要素が報告されている。特に溶媒抽出法は大量連続処理に優れており、工業分野において経験が深いため、核種分離技術への応用が有望視されているが、揮発性、引火性及び毒性を有する有機溶媒を大量に使用することから、環境汚染や溶媒火災などの安全性の面での問題が懸念されている。このため、イオン液体が原理的に有する難揮発性、難燃性、高い熱的安定性、高い溶解性という特徴に着目し、揮発性有機溶媒の代替溶媒としてイオン液体を適用する研究が、グリーンケミストリーの観点から盛んに行われている。また、イオン液体は炭化水素系有機溶媒と比較し優れた耐放射線性を有しているとともに、HLLW のような中濃度硝酸領域では放射線分解による影響が抑えられることが報告されており、核種分離手法への適応が可能と考えられる。

以上のように、イオン液体を用いることで、高い安全性と高効率、選択性を兼ね備えた高度な核種分離技術の開発が可能になると期待されるが、そのためには、HLLW からの核種分離を想定した硝酸溶液環境下におけるイオン液体抽出系の抽出特性の取得・評価が必要となる。そこで本研究では、高い安全性と高効率、選択性を兼ね

備えたイオン液体を抽出媒体とする核種分離プロセスの構築を目指し、核種分離に適したイオン液体と抽出剤の創製及び分離プロセスの検討に必要な硝酸濃度依存性、温度依存性等の硝酸溶液環境下における抽出特性を取得するとともに、取得した抽出特性をもとにイオン液体を用いた抽出法を基本とするプロセスフローを検討・評価することで、イオン液体を用いた新たな核種分離プロセスの可能性を提示することとした。

第2章 イオン液体及び新規抽出剤の合成

イオン液体抽出系を用いた HLLW からの核種分離プロセスを実現するためには、硝酸溶液、多元素共存、高濃度 Na 含有、高い放射線環境、高い液温などの HLLW 特有の環境を考慮した、核種分離に適したイオン液体と抽出剤の選定が必要となる。第2章では、文献調査による結果を踏まえ、核種分離プロセスに適したイオン液体と抽出剤を選定するため、候補となるイオン液体と抽出剤をそれぞれ合成した。

本研究では、イオン液体の特徴の一つであるデザイナー溶媒としての性質に着目して、アニオンまたはカチオンに金属との配位に有効と考えられる官能基を導入した 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutane sulfonate ([C₄mim][NfO])や protonated betaine bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ([Hbet][NTf₂])などの8種類のイオン液体と、極性の高いイオン液体への溶解性を高めるために、極性を高める側鎖を導入した *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-2-phenylethyl-diglycol amide (MPEDGA)などの20種類の抽出剤を合成した。

第3章 硝酸溶液環境下での抽出特性の評価

第3章では、抽出剤を含有するイオン液体を HLLW からの核種分離プロセスへ適用するために、硝酸濃度や温度による抽出特性の変化や塩濃度による抽出効率の変化などの硝酸溶液環境下における基礎的な抽出特性の調査を実施した。

はじめに、金属イオンに配位し得る官能基を導入した8種類のイオン液体を用いて、HLLW と同じ硝酸濃度 2 M (M = mol/dm³)における分離対象元素に対する抽出能力の有無を確認した。その結果、カチオンにカルボキシル基を有する[Hbet][NTf₂]は、Ru(III), Pd(II)の抽出能を有することが報告されていたが、新たに Zr(IV)に対し特異的な抽出能を有することが判明した。また、アニオンにスルホン基を有する[C₄mim][NfO]は硝酸濃度 2 M において選択的に Ru(III), Pd(II)を抽出することを明らかとした。

次に、有機溶媒抽出系で有効性が確認されている抽出剤及び本研究で合成した 20 種の抽出剤の中からイオン液体抽出系で利用可能な抽出剤の選別を行った。本研究ではイミダゾリウム系イオン液体の極性がエタノールと同程度である点に着目し、極性を高める側鎖を導入する手法を採用し、*N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide (TODGA)と同等の抽出性能と極めて高い溶解性を示す MPEDGA の性能を確認した。また、良好な性能を示すイオン液体と抽出剤の組み合わせを調査し、PGMs については[C₄mim][NfO]、Cs(I)については 25,27-bis([(2,4-ethyl-heptylethoxy)calix[4]-26,28-crown-6 (Calix[4]arene-R14)を含有する 1-butyl-3-methylimidazolium

bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ([C₄mim][NTf₂])、Sr(II)については 4,4',5'-di-(*tert*-butyldicyclo-hexano)-18-crown-6 (DtBuCH18C6)を含有する[C₄mim][NfO]、Mo(VI)、Zr(IV)については 5,8-Diethyl-7-Hydroxy-6-Dodecanone Oxime (DEHDO)を含有する[Hbet][NTf₂]、Ln(III)については MPEDGA を含有する[C₄mim][NfO]が本研究で準備した組み合わせにおいて最も良い抽出効率を示すことを確認した。

そこで、プロセスの検討に必要となる硝酸溶液環境下における抽出特性を取得するため、これらの抽出剤とイオン液体を用いて、攪拌時間依存性、硝酸濃度依存性、抽出剤濃度依存性、温度依存性、Na, K 塩の共存効果の試験を実施し、抽出特性を取得・評価した。攪拌時間依存性の結果より、Cs(I)、Sr(II)の抽出反応は速く、Pd(II)やLn(III)は60分以内に抽出平衡に至ることが確認された。Zr(IV)の反応は遅く、50℃としても抽出平衡には120分を要する一方、Mo(VI)は硝酸と抽出剤が反応することにより、約15分で抽出率の最大値を示した。硝酸濃度依存性の結果により、いずれの元素においてもH⁺との競合によるものと考えられる硝酸濃度の増加に伴う抽出率の低下傾向が見られたが、本試験に用いたイオン液体抽出系は同じ抽出剤を含有した分子性溶媒（ジクロロメタン）と同等以上の抽出性能を示すことが明らかとなり、HLLWのような中濃度硝酸溶液からの分離に対して有効であることを示した。抽出剤濃度依存性の結果より、Cs(I)、Sr(II)の金属イオンと抽出剤の比は1:1、Mo(VI)の金属イオンと抽出剤の比は1:3を示し、有機溶媒抽出系と同じ比率であることを明らかとした。一方、Eu(III)の金属イオンと抽出剤の配位比は1:3を示し、有機溶媒抽出系で報告されている1:4とは異なることが明らかとなり、Ln(III)は炭化水素系有機溶媒とイオン液体とでは抽出時の化学種が異なることが示唆される結果となった。温度依存性の結果より、Cs(I)、Sr(II)、Pd(II)、Ln(III)は発熱反応、Ru(III)、Zr(IV)は吸熱反応であることを明らかにするとともに、得られた試験結果より抽出反応に関する熱力学パラメータ（ ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 ）を算出した。Na, K 塩の共存効果の試験結果より、Cs(I)、Sr(II)ともに塩濃度の上昇に伴い抽出効率の低下が確認されたことから、分離の対象とするHLLWはアルカリ濃縮廃液を含まない高レベル濃縮廃液とすることにより共存塩による妨害を回避する必要があると考えられる。さらに、抽出機構について検討を行うため、PGMsを対象とした[C₄mim]⁺、[NfO]⁻及びNO₃⁻濃度依存性の試験を実施した。本研究により得られた抽出特性から、硝酸溶液環境下におけるイオン液体抽出系は、カチオン交換反応を主とし、中性錯体抽出、イオン対生成などの複数の抽出機構により構成されていることを明らかとした。さらに、対象元素に対する選択性の調査を行うため、HLLWを模擬した25元素を含む硝酸溶液を用いて、妨害元素の有無や抽出条件について分離プロセス構築の観点から検討を行った。[C₄mim][NfO]抽出系はRu(III)、Pd(II)に対して、Calix[4]arene-R14を含有する[C₄mim][NTf₂]はCs(I)、Rb(I)に対して選択性を有することが明らかとなった。DtBuCH18C6を含有する[C₄mim][NfO]はSr(II)、Ba(II)のほかに、[C₄mim][NfO]自身がRu(III)、Pd(II)を抽出することから、前段でPGMs分離が必要となることを確認した。DEHDOを含有する[Hbet][NTf₂]抽出系は、Pd(II)が抽出を妨害するため、PGMs分離後の適用が必要となることを確認した。MPEDGAを含有する[C₄mim][NfO]は、Mo(VI)、Zr(IV)が抽出を妨害するため、プロセス最終段を想定する必要があることを確認した。このように、対象元素に対する選択的分離の見通しが得られた

ため、イオン液体からの対象元素の回収方法として逆抽出法による回収の検討を行った。逆抽出試験の結果、チオグリコール酸水溶液 (TDGA)を用いることで Ru, Pd が、4 M 硝酸を用いることで Mo, Zr が、ジエチレントリアミン五酢酸水溶液 (DTPA)を用いることで Y, Ln が回収可能であることを明らかとした。

最後に、MPEDGA の Ln(III)選択性から Ln/MA の相互分離に適用できる可能性を見出したため、放射性同位元素である ^{152}Eu , ^{241}Am を用いた抽出試験を行い、相互分離の適用について検討を実施した。MPEDGA 含有 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NfO}]$ 抽出系は硝酸濃度 2 M において $D_{\text{Eu/Am}}$ の値は 3 となり、低硝酸濃度領域においてはより高い値を示すことから Ln/MA 分離に適用可能であることが明らかとなった。また、抽出後の Eu, Am は DTPA または EDTA により水相へ回収可能であることも明らかとした。

第4章 HLLW からの核種分離プロセスの提示

第4章では、イオン液体を用いた抽出法による新たな分離プロセスの可能性を提示するため、HLLW 模擬溶液を用いた抽出試験結果及び硝酸溶液環境下における分離対象元素の抽出特性をもとに、イオン液体を用いた抽出法を基本とする核種分離プロセスフローを検討し、5 段階の分離ステージから構成され、「Ru, Pd」「Cs, Rb」「Sr, Ba」「Mo, Zr, Rh」「Ln, MA」「その他 FPs」の 6 グループに分離する核種分離プロセスの概要図を構築した。

提示した分離プロセスの性能を評価するため、本試験で取得した抽出特性 (DMetal)を用いて向流多段抽出器を想定した HLLW からの核種分離能力のシミュレーションを行った。シミュレーションにより、初段の分離ステージでは Ru と Pd の 99%以上、発熱性元素分離ステージでは Cs は 89%、Sr は 99%以上、Mo, Zr 及び Rh 分離ステージでは Mo と Zr の 99%以上と 49%の Rh、最終段である Ln 及び MA 分離ステージでは 99%以上の Y と 90%以上の La, Ce, Pr, Nd, Sm 及び Gd がイオン液体相へ抽出分離される結果が得られた。また、年間 800 tU_{Pr}の再処理により発生する HLLW を全量処理した場合を想定したプロセス全体の物質収支を試算し、各抽出工程において対象元素は選択的に抽出分離されることが確認された。よって、本研究で示したイオン液体を用いた核種分離プロセスは効率的かつ選択性を有したものであると考えられる。

第5章 総括

以上の本研究で得られた結果は、硝酸溶液環境下でのイオン液体抽出系に関する新たな知見を含むものであり、本研究で示した分離プロセス構想はこれまで提案されてきた核種分離プロセスの代替候補となりうるものであると考えられる。

論文審査結果の要旨

原子力利用に伴い発生する高レベル放射性廃棄物の減容化・有害度軽減及び有用元素の資源化を図るため、高レベル放射性廃液からの核種分離が検討されている。特に、原子力分野における経験が豊富であり、大量連続処理に優れる溶媒抽出法は、核種分離手法として有望であると考えられるが、環境面や安全性に課題を有する。原子力施設は特に高い安全性を求められており、疎水性イオン液体を用いる溶媒抽出法の採用は、従来の溶媒抽出法を基本とした核種分離プロセスに代わる高い安全性をもたらすと考えられる。

本論文はイオン液体及び抽出剤の創製、抽出剤を含有するイオン液体における硝酸溶液環境下での抽出特性を詳細に調査し、従来の溶媒抽出法の課題を解決しうる新たな核種分離プロセスの構想や期待される分離性能についても検討しており、その研究成果をまとめたもので全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では核種分離プロセスに適したイオン液体と抽出剤を選定するため、候補となるイオン液体と抽出剤の合成法を述べている。

第 3 章では、硝酸溶液環境下におけるイオン液体抽出系の抽出特性を詳細に取得・評価し、分離対象元素の抽出反応を述べ、回収には水溶性錯化剤を用いた逆抽出が有効であることを明らかにしている。さらに、新規抽出剤である MPEDGA が Ln/MA の相互分離に適用できる可能性を見出している。

第 4 章では、取得した抽出特性をもとに、5 段階の分離ステージから構成され、6 グループに分離する核種分離プロセスの概念を構築している。また、シミュレーションを行い、この核種分離プロセスが効率的かつ選択性を有することを示している。

第 5 章は本研究により得られた成果についての要約を述べている。

以上、要するに本論文は、高い安全性と選択性を兼ね備えた核種分離プロセスの構築を目指し、イオン液体の優れた特徴に着目し、核種分離に適したイオン液体、抽出剤をそれぞれ創製し、プロセス検討に必要な抽出特性を詳細に取得・評価することで、イオン液体を用いた核種分離プロセスの概念構築に初めて成功したものである。この研究結果はイオン液体抽出系に関する新たな知見を含むものであり、一般産業界・原子力分野における分離回収技術の高度化及び化学分析分野への応用の観点から量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。